

# ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE FOR LFP/GRAPHENE COMPOSITES

**Pavel Krejčí**

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xkrejc49@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ondřej Čech

E-mail: cechondrej@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This work deals with issues of application of the graphene material in the field of electrochemical energy storage. It presents the essential way to synthesise graphene oxide material for enhanced electrodes. The general aim is to present growing opportunity of application of graphene based materials in the electrochemical energy storage field.

**Keywords:** XRD, graphene oxide, LFP/graphene, graphene, electrochemical exfoliation, battery, lithium ion battery, microwave reduction

## 1. ÚVOD

Rostoucí potřeba ukládání elektrické energie vede v posledních letech k intenzivnějšímu zkoumání nových možností v oblasti technologie skladování elektrické energie, potažmo v oblasti elektrochemických zdrojů proudu. Lithno-železnatý-fosfát (LFP) s olivínovou strukturou je jeden z nejslibnějších elektrodových materiálů pro lithium-iontové baterie díky vysoké hodnotě teoretické kapacity ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ), přijatelnému pracovnímu napětí (3,4 V), stabilitě při cyklování, nízké úrovni toxicity, dobré tepelné stabilitě a nízké ceně. Avšak bez příměsí vykazuje LFP poměrně nízkou elektrickou ( $\sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ) a iontovou ( $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) vodivost, což omezuje jeho elektrochemické vlastnosti, zejména pak odezvu na zátěž vyššími proudy. Proto se řada výzkumů zabývá kompozity na bázi materiálů tvořícími nanoporózní strukturu s vysokou vodivostí. Velký potenciál skýtají grafenové materiály díky svým mimořádným mechanickým a elektrickým vlastnostem (teoretická pohyblivost elektronů při pokojové teplotě až  $250\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1]). Elektrodové kompozity LFP na bázi grafenu (LFP/G) mohou zvýšit rychlost nabíjení, zvětšit velikost efektivní plochy mezi elektrodovým materiálem a elektrolytem či zkrátit difuzní cesty  $\text{Li}^+$  a elektronů během cyklování [2]. To se projeví obecně zlepšením elektrochemických vlastností výsledných elektrod, potažmo elektrochemického zdroje proudu. Tato práce je zaměřena na syntézu grafenového materiálu elektrochemickou exfoliací z grafitu pro aplikaci v kompozitních elektrodových materiálech. Jsou analyzovány výsledky rentgenové difrakční spektroskopie exfoliovaného grafenu.

## 2. VÝROBA ELEKTRODOVÝCH KOMPOZIT NA BÁZI GRAFENU

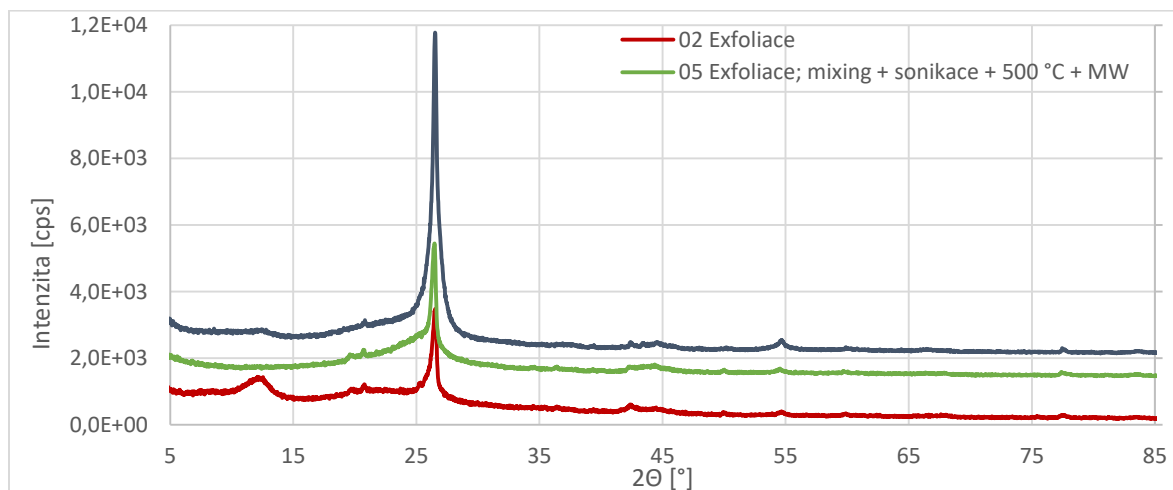
Výroba kompozitních elektrod LFP/G začíná syntézou vhodného grafenového materiálu. V našem případě je užita elektrochemická exfoliace komerčně dostupné grafitové tuhy anodickou oxidací za použití  $\text{LiClO}_4$  [3], jakožto elektrolytu. Exfoliovaný materiál je proprán a vakuově filtrován, případně vystaven působení ultrazvuku, které oddělí zbylé vrstvy grafitu narušené interkalovanými ionty. Výsledné materiály jsou zkoumány z hlediska jejich potenciálu pro kompozitní elektrodovou pastu. Cílem je optimalizovat podmínky exfoliace pro rozdílné hodnoty napětí, proudu, sonikace, míchání, sušení, tak aby byl získán materiál co nejbližší grafen oxidu.

Dále je vytvořena kompozitní pasta z LFP, grafenového materiálu, pojiva, případně dalších uhlíkových příměsí. Následně je směs žíhána, což zvyšuje krystalinitu, grafen oxidové složky jsou redukovány. Případné využití mikrovlnného záření k redukci a žíhání výsledné kompozity se jeví velmi

perpektivně. Usuzuje se, že absorpce mikrovlnného záření vede k velmi rychlému zahřátí grafen oxidu, což zapříčiní odstranění kyslíkových funkčních skupin a znovuospořádání grafenové vrstvy [4]. Grafen je typicky anizotropní materiál, tudíž elektronová a iontová vodivost v jeho podélném a příčném směru bývá velmi rozdílná. Úroveň difúze iontů lithia ve směru kolmém na základní rovinu grafenu (tedy skrz vrstvu grafenu) je zvyšována množstvím defektů vrstvy. Tyto defekty mohou být tvořeny právě odstraněním kyslíkových funkčních skupin [5].

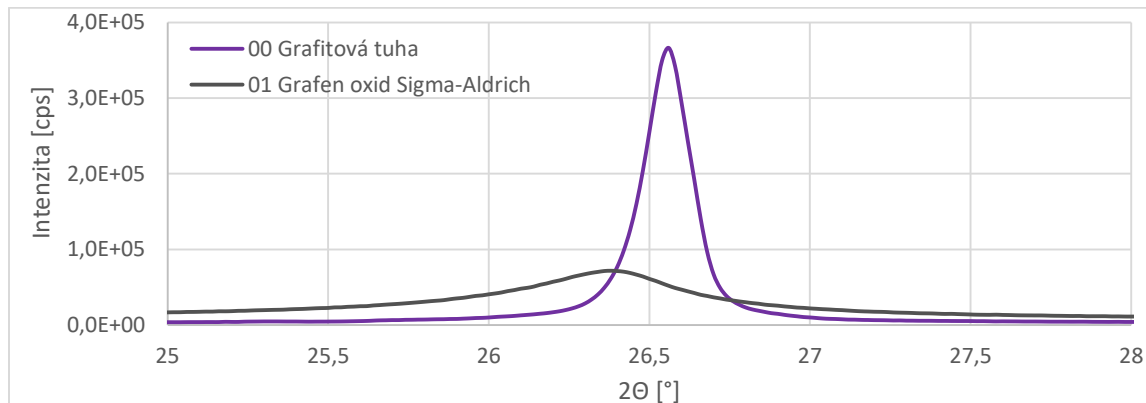
### 3. RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE

Měřením závislosti intenzity difraktovaného záření na úhlu jeho dopadu můžeme u krystalických materiálů analyzovat vnitřní uspořádání atomů a strukturu krystalové mřížky. V této práci bude rentgenová difrakční spektroskopie použita ke zkoumání vzorků grafenového materiálu získaného elektrochemickou exfoliací grafitové tuhy. Na **Obr. 3.1** je znázorněno porovnání výsledků rentgenové difrakční spektroskopie pro vzorky elektrochemicky exfoliovaného grafitu. V případě vzorku 02 je patrný výraznější peak na  $12,4^\circ$  reprezentující grafen oxid a hlavní grafitový peak shodně pro všechny vzorky na  $26,5^\circ$ . Z výsledků soudíme, že v případě vzorku 02 dochází k interkalování perchlorátového aniontu do mezivrstev grafitu a potrhávání vazby mezi jednotlivými grafenovými vrstvami, což odůvodňuje přítomnost grafen oxidového peaku na nižších úhlech. U vzorku 04 předpokládáme, že vrstvy narušené interkalovanými ionty jsou díky míchání a následné sonikaci potrhány a tedy grafen oxidový peak se výrazněji ztrácí.



**Obr. 3.1:** Rentgenová difrakční spektrometrie pro vzorek 02 a 04

V případě vzorku 01 byla dle Scherrerovi rovnice přibližně vypočtena mezimřížková vzdálenost na  $3,03 \text{ \AA}$ . Dle této vzdálenosti obdobně odhadneme počet vrstev exfoliovaného materiálu i u dalších vzorků a budeme optimalizovat proces exfoliace.



**Obr. 3.2:** Rentgenová difrakční spektrometrie vzorků 00 a 01

Na **Obr. 3.2** je znázorněn detail difraktogramů vzorků 00 a 01. Ve srovnání je patrný výrazný grafitový peak vzorku 00 na  $26,6^\circ$ . Vzorek 01 by měl dle výrobce být složen z grafen oxidu, avšak peak v okolí  $10^\circ$  nevykazuje. Posun maxima peaku k nižším hodnotám úhlu naznačuje možnost přítomnosti redukovaného grafen oxidu ve vzorku.

#### 4. ZÁVĚR

Článek poukazuje na dosud dostatečně neprozkoumanou oblast elektrochemické exfoliace grafitu, která otevírá nové perspektivy pro vytváření kompozitních materiálů na bázi grafenu pro elektrody elektrochemických zdrojů proudu. Dle řešerše se pro výrobu kompozitních materiálů na bázi grafenu jeví jako nejvíce perspektivní metoda syntézy grafenu z grafit oxidu pomocí oxidace grafitu a exfoliace v kapalně fázi (ať už cestou pomocí ultrazvuku, elektrochemicky, či vysokorychlostním smykovým mícháním). Hlavními výhodami zmíněných metod je jednoduchost přípravy, potenciál pro výrobu ve velkém objemu, nízká cena procesu a v případě grafen oxidu možnost jednoduchého rozptýlení v celé řadě kapalin.

Analýza pomocí rentgenové difrakční spektroskopie a výraznější grafen oxidový peak na  $12,4^\circ$  u vzorku 02 poukazuje na možnost elektrochemické exfoliace grafitu pomocí  $\text{LiClO}_4$ . Následné snížení tohoto peaku naznačuje významný vliv sonikace na oddělení vrstev grafitu narušených interkalovanými ionty. Předmětem dalšího zkoumání bude optimalizace syntézy grafen oxidu a studium redukce grafen oxidu pomocí mikrovlnného záření.

#### 5. BIBLIOGRAFIE

- [1] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS a A. A. FIRSOV. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* [online]. 2005, **438**(7065), 197-200 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nature04233. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature04233>
- [2] GUO, Zhanjun a Zhiliang CHEN. Preparation of  $\text{LiFePO}_4$ /graphene composites by microwave-assisted solvothermal method. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2016, **89**(12), 2072-2075 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1134/S107042721612020X. ISSN 1070-4272. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S107042721612020X>
- [3] AMBROSI, Adriano a Martin PUMERA. Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2016, **22**(1), 153-159 [cit. 2017-12-06]. DOI: 10.1002/chem.201503110. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201503110>
- [4] VOIRY, D., J. YANG, J. KUPFERBERG, R. FULLON, C. LEE, H. Y. JEONG, H. S. SHIN a M. CHHOWALLA. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science* [online]. 2016, **353**(6306), 1413-1416 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1126/science.aah3398. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aah3398>
- [5] WU, Haixia, Qinjiao LIU a Shouwu GUO. Composites of Graphene and  $\text{LiFePO}_4$  as Cathode Materials for Lithium-Ion Battery: A Mini-review. *Nano-Micro Letters* [online]. 2014, **6**(4), 316-326 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1007/s40820-014-0004-6. ISSN 2311-6706. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-014-0004-6>